Ein Beitrag

zur Kenntnis des

Terpinens und Phellandrens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

H. Werner

aus Bolchen in Lothringen.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1890.

Meinen lieben Eltern.

Die ätherischen Oele enthalten eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$, welche bis zu neuerer Zeit fast lediglich nach ihren physikalischen Eigenschaften eingeteilt und unterschieden wurden. Die Mängel eines solchen Verfahrens lassen sich leicht einsehen. Die isomeren Verbindungen wurden nach ihrer Herkunft benannt, und so kam es, dass identische Körper wegen des ihnen anhaftenden Geruches nach dem Oel, aus welchem sie isolirt waren, als von einander verschieden angesehen und mit besonderen Namen belegt wurden.

Den ersten Vorschlag einer Nomenklatur und Einteilung der Terpene machte Berthelot[1]). Er unterschied zwischen natürlich vorkommenden und aus diesen durch irgend welche Umwandlungen erhaltenen Kohlenwasserstoffen und berücksichtigte besonders die auf das optische Verhalten der Körper begründeten physikalischen Unterscheidungsmerkmale.

Gladstone[2]) teilte die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ und ihre Polymere in Terpene, Sesquiterpene und Diterpene ein.

Tilden[3]) unterschied wieder niedrigsiedende (Terpentingruppe) und hochsiedende (Orangenölgruppe) Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$. Erstere verbinden sich mit einem Molekül, letztere mit zwei Molekülen Salzsäure.

Das besondere Verdienst Wallach's ist es, die Identität der verschieden benannten Kohlenwasserstoffe

---

1) Chimie organ. fond. s. l. Synthèse II, 731.

2) Jahresber. d. Chemie 1872, 814.

3) Berichte d. d. chem. Ges. 12, 1133. Jahr. Chem. 1878, 979.

nachgewiesen zu haben. Hierzu mussten natürlich möglichst viel ätherische Oele untersucht und deren Verbindungen miteinander verglichen werden. Eine wesentliche Erleichterung erfuhr diese mühevolle Arbeit dadurch, dass Wallach das Vermögen einiger Terpene entdeckte, sich mit Brom zu schönen krystallisirten Additionsprodukten zu vereinigen.

Er teilte die Terpene folgendermassen ein:

1) Pinengruppe, 2) Limonengruppe, 3) Camphengruppe, 4) Phellandrengruppe, 5) Sylvestren, 6) Terpinolen und 7) Terpinen.

Die vier genannten Gruppen bestehen aus je einer inaktiven und zwei aktiven Modifikationen. Letztere lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach entgegengesetzten Richtungen ab; erstere entstehen aus denselben durch Synthese. Das Sylvestren ist nur in einer rechtsdrehenden, Terpinolen und Terpinen nur in der inaktiven Modifikation bekannt. Die Verbindungen der durch Mischung gleicher Mengen rechts- und linksdrehenden Terpens erhaltenen inaktiven Körper sind mit denjenigen ihrer Komponenten meist vollkommen identisch. Ausnahmen finden wir in der Limonengruppe.

Aus Rechts- und Links-Limonen und deren Derivaten entstehen nämlich Dipentenverbindungen, welche sich sehr oft durch ihre physikalischen Eigenschaften von den gleich zusammengesetzten aktiven Modifikationen unterscheiden. So zeigen sie z. B. andere Schmelzpunkte, verschiedene Löslichkeit und abweichende Krystallformen. Durch dieses Verhalten wird es leicht verständlich, dass Dipenten lange Zeit für einen besonderen Kohlenwasserstoff gehalten worden ist, und dass es erst nach seiner Synthese aus rechtsdrehendem und dem erst kürzlich entdeckten linksdrehenden Limonen als deren inaktive Modifikation erkannt werden konnte.

Zur Charakterisirung der Terpene seien folgende nach Wallachs Untersuchungen festgestellten Merkmale erwähnt:

Das Pinen siedet bei 156°. Es unterscheidet sich vom Limonen dadurch, dass es kein festes Bromadditionsprodukt gibt. Das Limonentetrabromid ist eine schön krystallisirende Verbindung vom Smp. 104—105°. Die entsprechende inaktive Modifikation, das Dipententetrabromid, schmilzt bei 124—125°. Sowohl Pinen wie Limonen addiren die Gruppe NOCl und zwar geben die Kohlenwasserstoffe der Limonengruppe je zwei Nitrosochloride, eine α- und eine β-Modifikation, welche physikalisch verschieden sind. Die Nitrosochloride des Pinens und Limonens verbinden sich mit Aminen zu sogen. Nitrolbasen.

Das Pinennitrolbenzylamid hat seinen Smp. bei 122 bis 123°. Die beiden Limonen-α-benzylamide schmelzen bei 93°, das Dipenten-α-benzylamid bei 109—110°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali gibt Pinennitrosochlorid das charakteristische Nitrosopinen vom Smp. 132,5°.

Der Siedepunkt der aktiven Limonene liegt bei 174 bis 176°, der des Dipentens bei 178°.

Das Camphen unterscheidet sich von den oben genannten Terpenen schon dadurch, dass es fest ist. Die verschiedenen Modifikationen desselben haben ihren Smp. um 50°.

Sylvestren (Sp. 175—178°) und Terpinolen (Sp. 185—190°) sind durch ihre Bromverbindungen wohl charakterisirt. Sylvestrentetrabromid schmilzt bei 135—136°, Terpinolentetrabromid bei 116°.

Die beiden letzten Terpene endlich, das Terpinen und das Phellandren geben durch Addition von N_2O_3 schön krystallisirte Verbindungen, welche sich durch ihr Verhalten unterscheiden. Während nämlich das Terpinennitrosit (Smp. 155°) sehr leicht mit Basen Nitrolamine gibt, zeigt das Phellandrennitrosit (Smp. 106°) diese Reaktion

in keiner Weise. Im reinen Zustande sind diese Terpene noch nicht erhalten worden. Das Phellandren siedet zwischen 170—175°, das Terpinen zwischen 179—182°.

Innerhalb der Terpenreihe finden zahlreiche Uebergänge statt, und es ist durch verschiedene Mittel möglich, ein Terpen in ein anderes überzuführen.

So geht Pinen durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ein Monochlorhydrat über, während mit feuchter Salzsäure das Dichlorhydrat des Dipentens daraus entsteht. Durch Hydratation liefert ferner Pinen Terpinhydrat, ein Dipentenderivat.

Aus Rechts- und Linkslimonen erhält man synthetisch Dipenten. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht aus Limonen durch Behandeln mit feuchter Salzsäure, sowie durch Hydratation.

Phellandrendibromhydrat lässt sich ebenfalls in Dipenten überführen.

Endlich gehen sowohl Limonen als Pinen beim Erhitzen unter Druck in Dipenten über.

Die Ueberführung des Pinens und Limonens, dessen nahe Beziehung zum Dipenten bis vor Kurzem noch nicht bekannt war, in letzteres schien die Annahme zu rechtfertigen, dass Dipenten die stabilste Form von Terpenen wäre. Wallach und Weber[1]) zeigten aber, dass dieser Kohlenwasserstoff sich durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure noch weiter umwandeln lässt und zwar in Terpinen übergeht.

Schon Armstrong und Tilden haben Terpentinöl (Pinen) mit Schwefelsäure behandelt und erkannt, dass durch diese Operation ein von Pinen verschiedenes Produkt entsteht, welches sie Terpilen nannten[2]). Dieses ist kein einheitliches Terpen. Es besteht vielmehr aus Di-

---

1) Liebig's Annalen der Chemie 239, 33.

2) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 12, 1732.

penten, Terpinolen und Terpinen. Die Erkennung erwähnter Kohlenwasserstoffe wurde aber erst dadurch ermöglicht, dass Wallach und Weber die Eigenschaft des Terpinens erkannten, sich mit N_2O_3 zu einer schön krystallisirten Verbindung zu vereinigen.

Behandelt man nun Terpinen wieder mit concentrirter Schwefelsäure, so findet keine weitere Umwandlung statt. Dieses Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass genannter Kohlenwasserstoff und nicht Dipenten die stabile Modifikation der Terpene ist, und aus diesem Grunde musste es zweckmässig erscheinen, Versuche, die Aufdeckung des Terpenkernes zu ermitteln, mit Terpinen anzustellen.

An der Lösung dieses Problems ist schon viel gearbeitet worden, und zwar befolgen die Forscher hier zwei verschiedene Richtungen, denn nicht nur die Oxydation der Kohlenwasserstoffe, sondern auch der Abbau ihrer Chlor- und Bromadditionsprodukte konnten hier zum Ziel führen. Die bisher erlaubten Schlüsse auf die Constitution der Terpene hat Wallach in Liebig's Annalen 239, 1; 245, 241; 246, 222 veröffentlicht.

Besonders zahlreich sind die Versuche, aus Pinen- und Dipentenhalogenverbindungen Halogenwasserstoff abzuspalten.

Auf diese Weise erhält C. G. Williams[1]) durch successive Behandlung von Terpentinöl mit Brom und Natrium Cymol. A. Oppenheim[2]) kommt zu demselben Resultate durch Kochen von aus Terpin, Terpentinöl und Citronenöl dargestellten Bromiden mit Anilin. Aehnliche Beobachtungen veröffentlichte Barbier[3]) und in neuerer Zeit Naudin[4]), welcher mit einem Chloradditionsprodukt

1) Jahresber. d. Chem. 1860, 495,

2) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 94; 628.

3) Comptes rendus de l'Acad. d. sciences 15. Janv. 1872 und Ber. d. d. chem. Ges, 5, 215.

4) Bullet. de la Soc. chim.

des Terpentinöls arbeitete. Kekulé[1]) hat ferner gezeigt, dass beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jod vorwiegend Cymol entsteht.

In all' diesen Fällen war Paracymol das einzige Reactionsprodukt, und es bot daher die vor Kurzem von Scheidt[2]) gemachte Beobachtung, dass aus Limonentetrabromid durch Einwirkung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff ein isomeres, optisch aktives Cymol entsteht, ein ganz besonderes Interesse.

Was nun die Oxydationsprodukte der Terpene betrifft, so erlauben die bis jetzt erlangten Resultate keinerlei Schlüsse auf deren Constitution, denn einerseits sind die Produkte nicht quantitativ erhalten und andererseits ist völliger Zerfall des Moleküls beobachtet worden.

Fittig und Kraft[3]) erhielten aus Terpentinöl (Pinen) Terebinsäure. Sie arbeiteten aber in saurer Lösung, so dass aus ihrem Resultate kaum Schlüsse auf die Constitution des Pinens erlaubt sind. Als viel geeigneter zur Oxydation zeigt sich Kaliumpermanganat. Merkwürdiger Weise erleiden die Moleküle des Pinens, Phellandrens, Dipentens, Limonens und Sylvestrens durch dieses Oxydationsmittel in neutraler oder schwach alkalischer Lösung einen vollständigen Zerfall. Es gelang aber Wallach und Gildemeister[4]) aus Cineol, dessen nahe Verwandtschaft zum Limonen kürzlich aufgeklärt worden ist, die schön krystallisirende Cineolsäure der Formel $C_{10}H_{16}O_5$ zu erhalten. Es lässt sich voraussehen, dass durch Abbau der Cineolsäure die Constitution des Limonens endgültig festgestellt werden kann.

Nachdem nun Versuche vorliegen, die Constitution aller bis in neuester Zeit bekannten Terpene zu ermitteln,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 6, 437.
2) Inauguraldiss. Erlangen 1890.
3) Ann. d. Chemie 208, 71.
4) Annalen 245, 268.

machte ich es mir, auf Veranlassung des Herrn Prof. Wallach, zur Aufgabe solche mit dem Terpinen anzustellen. Bei der grossen Beständigkeit des Moleküls genannten Kohlenwasserstoffs schienen dieselben aussichtsvoll zu sein und besonders Schlüsse auf die übrigen Terpene zu erlauben, aus welchen Terpinen durch Inversion entsteht.

Wallach und Weber haben bereits den Kohlenwasserstoff in möglichst reinem Zustande oxydirt, kamen aber dadurch zu keinem Resultate. Nachdem nun in letzter Zeit die prachtvoll krystallisirten Derivate des Terpinennitrosits dargestellt worden sind, schien es zweckmässig, mit einigen derselben die Versuche, die Constitution des Terpinens aufzuklären, zu wiederholen.

Was zunächst die Oxydation anbelangt, so bediente ich mich bei derselben zuerst des Terpinennitrolbenzylamids. Es zeigte sich aber, dass die hierbei als Nebenproduct entstehende Benzoësäure sehr lästig war. Um dieselbe zu vermeiden, operirte ich weiter mit dem von Wallach dargestellten, aber in seinem Verhalten noch nicht studirten Terpinennitrolamid. Allein diese Base zerfiel bei der Oxydation vollständig, und die erhaltenen Produkte erlaubten nicht die gewünschten Schlüsse.

Ich schlug daher einen anderen Weg ein und versuchte durch weitere Umformungen des Terpinennitrolamids zu einem zweckdienlichen Produkt zu gelangen. Ich liess desshalb Natriumnitrit und Essigsäure auf die Base einwirken in der Absicht, ein Nitrosophenol zu erhalten. Es zeigte sich aber, dass die schon bei der Darstellung der Base so störend wirkende salpetrige Säure dieselbe zersetzt. Auch hier waren meine Bemühungen nicht mit Erfolg gekrönt.

Es wurde sodann versucht aufzuklären, ob das Terpinennitrosit eine Nitroso- oder eine Isonitrosogruppe enthält. Die Thatsachen, welche beide Annahmen rechtfertigen, werden beim Terpinennitrosit besprochen werden.

Durch meine Untersuchungen gelang es mir mit grosser Sicherheit die Anwesenheit der Nitrosogruppe festzustellen. Es war mir nämlich nicht möglich aus dem Terpinennitrolbenzylamid und dem Terpinennitrolamid die vermutliche Isonitrosogruppe durch Sauerstoff zu ersetzen und ebenso wenig nach Baumann in dem Nitrosit direkt den Wasserstoff besagter NOH-Gruppe durch den Benzoylrest zu ersetzen. Dagegen liessen sich mit Leichtigkeit zwei Benzoylgruppen in das Amid einführen.

Das Fehlschlagen der beiden ersten Versuche und das Gelingen des dritten bekräftigen sich gegenseitig und sprechen dafür, dass im Terpinennitrosit und in seinen Derivaten die Nitrosogruppe vorhanden ist.

Bei der Reduction des Terpinennitrosits traf ich wieder auf grosse Schwierigkeiten. Dasselbe verharzte nämlich bei Versuchen in saurer Lösung vollständig. In alkalischer Lösung bewirkte Schwefelwasserstoff keine Reduction, sondern Bildung eines schwefelhaltigen Produktes der Formel $C_{10}H_{16}N_2OS_2$.

Durch Einwirkung von fertigem Natriumalkoholat auf Nitrosit, resp. von Natrium auf eine alkoholische Lösung desselben, erhielt ich weder ein Ester, wie es sich erwarten liess, noch etwa im zweiten Fall ein Reductionsprodukt, sondern es gingen unter Austritt von einem Molekül Salpetrigsäure zwei Moleküle Nitrosit an einander, und es bildete sich eine Verbindung $C_{20}H_{31}N_3O_4$, in welche sich ein Benzoylrest einführen liess. Phosphorpentachlorid regenerirte aus derselben das Terpinennitrosit.

Auf letzteres wirkt Fünffachchlorphosphor sehr heftig unter vollständiger Zersetzung ein. Dagegen reagirt das Terpinennitrosit mit Cyankalium in keiner Weise. Versuche aus ersterem mit Anilin, essigsaurem Natron oder alkoholischem Kali den Kohlenwasserstoff zu regeneriren hatten keinen Erfolg.

Um nun das Terpinen selbst rein zu erhalten, ver-

suchte ich ein Monochlorhydrat desselben darzustellen und den Kohlenwasserstoff daraus wieder zu gewinnen. Ich erkannte, dass eine Regeneration des Terpinens aus dem Chlorid sich leicht ausführen lässt, letzteres ist aber so unbeständig, dass es sich auch nicht durch Destillation im Vacuum von Verunreinigungen trennen lässt.

Im Vergleich zu den letzten Beobachtungen machte ich einige Versuche mit dem dem Terpinen in seinem Verhalten so ähnlichen Phellandren und benutzte dazu Linksphellandren aus australischem Eucalyptusöl.

Bei der Darstellung eines Monochlorhydrates, stiess ich wieder auf dieselben Schwierigkeiten, die ich beim entsprechenden Terpinenderivat hatte. Auch das Phellandrenchlorid ist höchst unbeständig, jedoch lässt sich das Terpen aus demselben regeneriren.

Die Ueberführung von mit Essigsäure verdünntem Phellandren in Dipenten oder Terpinen durch Einleiten von Salzsäure findet nicht statt.

Das Phellandrendibromid ist ziemlich beständig und es gelang eine Abspaltung von Bromwasserstoff daraus aufs Beste. Als Produkt erhielt ich Paracymol.

Endlich stellte ich aus einem aus den höchstsiedenden Fraktionen des Eucalyptusöles isolirten Diterpen ein Dibromid dar, welches allerdings nicht in der wünschenswerten Reinheit erhalten werden konnte.

Erster Teil.

Das Terpinen wurde zuerst in einigermassen reinem Zustande von Wallach durch Kochen von Terpinhydrat mit verd. Schwefelsäure dargestellt. Dasselbe siedet, wie bereits erwähnt, bei 179—182° und besitzt einen citronen-

ähnlichen Geruch. Ausser aus Terpin entsteht es aus Pinen, Dipenten, Phellandren und Cineol [1]). Am leichtesten wird es durch Inversion des amerikanischen Terpentinöls (Pinen) gewonnen.

Das Terpinen unterscheidet sich vom gleichsiedenden Dipenten leicht dadurch, dass es kein festes Bromid gibt. Auch Chlor, NOCl, Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoff geben damit nur flüssige Produkte. Dagegen verbindet sich der Kohlenwasserstoff mit N_2O_3 zu dem äusserst schön krystallisirten und reactionsfähigen Terpinennitrosit.

In der Natur ist das Terpinen sehr wenig verbreitet. Einzig bekannt ist sein Vorkommen im Ceyloncardamomenöl (aus den Samen von Elettaria Major, Smith), wo es von Eb. Weber [2]) aufgefunden wurde.

Zur Darstellung von Terpinen aus Terpentinöl verfährt Wallach folgendermaassen [3]):

Zwei Liter Terpentinöl werden mit 70 ccm conc. Schwefelsäure in der Weise umgesetzt, dass man die Säure in gleichen Portionen von etwa 5 ccm zu dem in einem starkwandigen Gefäss befindlichen Oel gibt und dann stark durchschüttelt, wobei die Temperatur nicht höher steigen darf, als dass man das Gefäss noch bequem mit der Hand anfassen kann. Wenn alle Schwefelsäure hinzugefügt ist, wird im Laufe eines Tages noch öfters durchgeschüttelt, nach ein bis zweitägigem Stehen das Gemisch mit Soda und Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Uebergehende siedet fast vollständig zwischen 170 und 190° und kann nach einer Rectification für die Darstellung von Nitrosit Verwendung finden.

Dasselbe wird nach folgender Vorschrift bereitet:

---

1) Ann. 239, 35.
2) Ann. 238.
3) Ann. 229, 35 u. folg.

250,0 gr Terpinen werden mit 110 gr Eisessig und 440 gr Wasser vermischt und unter beständigem Umschütteln eine conc. wässerige Lösung von 125 gr Natriumnitrit in kleinen Portionen in die Masse eingetragen, so dass die Operation ungefähr zwei Stunden in Anspruch nimmt. Nach längerer oder kürzerer Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen und nach Verlauf von zwei Tagen ist dieselbe meist beendet. Man filtrirt nun die Krystalle ab, wäscht sie zuerst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und presst sie auf Tellern von ungebranntem Porzellan von anhaftendem Oel noch möglichst vollständig ab.

Zur Reinigung des erhaltenen Productes eignet sich besser Essigäther als der früher angewandte Eisessig. Dasselbe wird mit Essigäther zu einem dünnen Brei zerrieben und die Lösung durch vorsichtiges Erhitzen bewirkt. Nach dem Filtriren setzt man Alkohol hinzu und erhält direkt reines Produkt.

Zur schnellen Erkennung des Terpinens in einem Oel empfiehlt Wallach folgendes Verfahren:

Zwei bis 3 gr der den Siedepunkt des Terpinens zeigenden Fraction werden mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt, eine Auflösung von 2 bis 3 gr Natriumnitrit hinzugethan und unter zeitweiligem starken Schütteln die notwendige Menge Säure in kleinen Partien hinzugesetzt. Ist die Mischung vollständig bewerkstelligt, so taucht man das Gefäss einen Augenblick in ein heisses Wasserbad und überlässt es dann in der Kälte sich selbst. Bei Anwesenheit von Terpinen scheidet sich schon beim Erkalten der Lösung das in Petroläther unlösliche Nitrosit aus.

Das Terpinennitrosit ist unlöslich in Wasser, sehr schwerlöslich in Petroläther und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig. Es löst sich ferner in der Kälte ohne Veränderung in Säuren, ist aber in Alkalien unlöslich.

Das von mir dargestellte Präparat zeigte den von Wallach angegebenen Smp. 155°.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

0,2535 gr Substanz ergaben 0,1770 H_2O
und 0,5216 CO_2

0,2926 gr Substanz gaben 34,75 cbcm N
bei 748,5 mm B und 19° C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{10}H_{16}N_2O_3$		I	II
C	56,57 %	56,48	—
H	7,56 „	7,75	—
N	13,24 „	—	13,53.
O	22,63 „		

Ob die Formel des Terpinennitrosits:

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ONO\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\ONO\end{matrix}$$

zu schreiben sei, ist nicht sicher ermittelt. Während die Unlöslichkeit in Alkalien für die erste Formulirung spricht, gewinnt die zweite Schreibweise an Wahrscheinlichkeit durch das Ausbleiben der Nitrosoreaction mit Phenol und Schwefelsäure, durch die Reactionsfähigkeit mit Phosphorpentachlorid und durch das Entstehen des Terpinenbenzoylisonitrosits[1]). Indess scheint bei der Bildung des letzteren eine Umlagerung stattzufinden, denn während das Benzoylisonitrosit durch längeres Digeriren mit einer ätherischen Lösung von Nitrosit entsteht, bekam ich bei der direkten Einwirkung von Benzoylchlorid auf letzteres bei Gegenwart von Kalilauge keine Spur der Verbindung.

Terpinennitrolamid.

Diese Base ist die einzige, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Terpennitrosit oder Nitrosochlorid erhalten worden ist. Allein deshalb bot sie schon ein ganz

1) Annalen 245, 274.

besonderes Interesse. Dasselbe war aber dadurch sehr gesteigert, dass zahlreiche Umformungen derselben sich voraussehen liessen. Leider entsprach die Wirklichkeit den gehegten Erwartungen nicht.

Das Terpinennitrolamid ist von Wallach[1]) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Terpinennitrosit in der Wärme erhalten worden. Die Umsetzung geht leicht vor sich, das Produkt ist aber mit harzigen Massen sehr verunreinigt und die Ausbeute nur eine geringe.

Es wurde auf verschiedene Weise versucht, dieselbe zu steigern, und dabei folgendes in Erfahrung gebracht:

Wässerige Ammoniakflüssigkeit greift das Nitrosit auch bei anhaltendem Kochen nur sehr oberflächlich an. Während eine teilweise Verharzung eintritt, kann unverändertes Nitrosit aus der Masse wiedergewonnen werden.

In einer Lösung von Terpinennitrosit in Aethyl- oder Methylalkohol bewirkt Einleiten von Ammoniak unter Erwärmen vollständige Verharzung.

Durch Einleiten von Ammoniak in eine Aether- oder Benzollösung des Nitrosits tritt auch beim Erwärmen keine Veränderung ein. Die Siedetemperatur des Lösungsmittels scheint hier keine genügend hohe zu sein, die Reaction einzuleiten.

Bei der Gewinnung des Amids befolgte ich die von Wallach angegebene Darstellungsmethode.

5 gr Terpinennitrosit wurden in 20 cbcm 95 % Alkohol gelöst und unter Erhitzen 10 cbcm starkes Ammoniak zugegeben. Die Reaction liess ich möglichst langsam vor sich gehen, was dadurch erreicht werden konnte, dass die heisse Lösung vom Feuer entfernt und Ammoniak portionenweise zugesetzt wurde.

Nach erfolgter Reaction wurde nun das Produkt nicht

---

1) Annalen 241, 230.

direkt zur Krystallisation beiseite gestellt, denn Alkohol löst nicht nur das Amid ungemein leicht, sondern er wirkt auch zersetzend darauf ein. Derselbe wurde durch Kochen der Lösung nach Zusatz von 40—50 gr Wasser entfernt, wobei zugleich das Ammoniak entwich, was desshalb von Bedeutung ist, weil das Nitrolamid in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. In der beim Versetzen mit Wasser milchig werdenden Flüssigkeit schied sich bald rothes Harz aus, wovon die Amidlösung durch Filtration befreit wurde.

Zur klaren Lösung wurden hierauf 3—4 Tropfen Ammoniak zugegeben, und beim Erkalten krystallisirte das Amid ziemlich rein aus.

Die Lauge, welche noch eine erhebliche Menge Base enthält, kann nicht direkt durch Eindampfen eingeengt werden, weil das in Lösung gebliebene salpetrigsaure Ammoniak das Amid in der Hitze vollständig zersetzt. Zur Gewinnung des letzteren wurde daher die Lösung durch Destillation im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur concentrirt und die Base durch Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak gefällt.

Die Gewinnung des Amids aus den Laugen durch Umwandlung in das salzsaure Salz wäre eine viel rationellere gewesen. Diese Methode ist aber vollständig unbrauchbar, weil die Salzsäure aus dem mit der Base in Lösung befindlichen Ammoniumnitrit salpetrige Säure frei macht, welche auf das Amid zersetzend einwirkt.

Durch obige Darstellungsmethode erhielt ich ca. 10% Terpinennitrolamid aus dem Nitrosit.

Die Reactionsgleichung ist folgende:

$$C_{10}H_{16}N_2O_3 + 2NH_3 = NH_4NO_2 + C_{10}H_{18}N_2O.$$

Ich versuchte ohne Erfolg aus dem bei der Reaction reichlich entstehenden Harze durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser noch etwas Base zu erhalten. Das Harz, wahrscheinlich ein Polimerisationsprodukt der Base, ist leicht löslich in Salzsäure und in Alkohol, aber völlig un-

löslich in Wasser. Es giebt durch trockene Destillation unter Abspaltung von Ammoniak ein Zersetzungsprodukt, welches weiter besprochen werden soll

Das reine Terpinennitrolamid schmilzt bei 118° und zersetzt sich etwas über dieser Temperatur. Es wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus man es in büschelförmig gruppirten Nadeln erhält.

Es ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol Benzol, Petroläther, Chloroform, Aether und Essigäther, krystallisirt aber aus all' diesen Lösungsmitteln unter teilweiser Zersetzung und Verharzung.

Terpinennitrolamid ist eine schwache Base. Conc. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht und klar auf. Durch Wasser werden die Salze zersetzt und die Lösungen trübe.

Das Chlorhydrat ist bereits von Wallach durch Einleiten von Salzsäuregas in ätherischer Amidlösung erhalten worden. Es entspricht der Formel: $C_{10}H_{18}N_2OHCl$.

Bei der Analyse der freien Base bekam ich für Kohlenstoff keine befriedigende Procentzahl. Weder bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom, noch bei derselben nach dem Vermischen mit geschmolzenem doppeltchromsauren Kali und gepulvertem chromsauren Blei ergab die Substanz einen für die aufgestellte Formel passenden Kohlenstoffgehalt.

Dagegen stimmt die Bestimmung von Stickstoff auf's Beste:

0,2774 gr Terpinennitrolamid gaben 36,3 cbcm N bei 9,4° C. und 755,5 mm B.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}NONH_2$	
15,38%	15,58%.

Dibenzoylterpinennitrolamid.

Das Terpinennitrosit verhält sich, wie bereits erwähnt, teils wie ein Körper, der neben dem Salpetrigsäurerest

(ONO) die Nitrosogruppe (–NO) enthält, teils wie ein solcher, dem die Isonitrosogruppe (=NOH) eigen ist:

Dementsprechend kann das davon abgeleitete Amid ebenfalls auf zweierlei Weise formulirt werden, nämlich:

1) $C_{10}H_{15}\begin{matrix}=NOH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ und 2) $C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$.

Wäre 1 der Fall, so sieht man, dass möglicher Weise die Isonitrosogruppe sich gegen Sauerstoff umtauschen lässt, ferner dass man durch Einwirkung von salpetriger Säure einen phenolartigen Körper erhalten kann, und dass man Wasserstoff sowohl der Amid-, als auch der Isonitrosogruppe durch Radicale wird ersetzen können.

Verschiedene Versuche, aus dem Amid und aus dem Benzylamid [1]) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Ketobase darzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Ebensowenig war es möglich, aus dem Terpinennitrolamid durch Einwirkung von salpetriger Säure eine neue Verbindung zu erhalten. Bei dieser Reaction verharzt die Substanz vollständig zu einer rotbraunen zähen Masse.

Es wurde nun versucht, in das Terpinennitrolamin Benzoylreste einzuführen und hierzu die von Baumann mitgeteilte Reaction [2]) benutzt. Dieselbe beruht darauf, dass Alkohole und Amine [3]) aus wässerigen Lösungen beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Form unlöslicher Benzoylverbindungen abgeschieden werden können.

Ein auf Grund dieser Mitteilung gemachter Versuch, das Terpinennitrolamid zu benzoyliren, gelang auf's Beste.

Terpinennitrolamid wird in einem grossen Ueberschusse Natronlauge bei gelinder Wärme gelöst und darauf portionenweise Benzoylchlorid zugegeben, bis es nicht mehr aufgenommen wird.

---

1) Annalen 252, 134.

2) E. Baumann, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3221.

3) L. v. Udransky u. E. Baumann, ibidem 21, 2744.

Die Umsetzung ist anfangs träge, später geht sie leicht vor sich. Es muss vermieden werden, dass die Flüssigkeit sich erwärmt und nötigenfalls durch Einstellen des Reactionsgefässes in Eiswasser gekühlt werden. Die sich abscheidende Verbindung wird von der Lauge getrennt und mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wird sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse des Produktes ergab folgende Zahlen:

1) 0,1610 Substanz gaben 0,1004 H_2O und 0,4358 CO_2.
2) 0,2202 Substanz gaben 0,1348 H_2O und 0,5958 CO_2.
3) 0,3570 Substanz gaben 22,9 cbcm N bei 13° C. und 760 mm B.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_{16}NON(C_6H_5CO)_2$		I	II	III
C	73,71 %	73,81	73,79	—
H	6,70	6,92	6,80	—
N	7,21	—	—	7,57
O	12,38.			

Hieraus geht hervor, dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_{10}H_{18}N_2O + 2C_6H_5COCl = 2HCl + C_{24}H_{26}N_2O_3.$$

An Stelle von zwei Wasserstoffen sind also zwei Benzoylgruppen getreten, und wir nennen die neue Verbindung mit Recht Dibenzoylterpinennitrolamid.

Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 146°. Letzterer ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Natronlauge. Er krystallisirt besonders schön aus heissem Alkohol.

Es wurde nun versucht, ob nicht mit diesem substituirten Amid durch Kochen mit verd. Schwefelsäure eine Ketobase erhalten werden könnte. Allein diese Versuche hatten keinen Erfolg. Auch nach sehr anhaltendem Kochen

mit verd. Schwefelsäure ($1H_2SO_4 + 9H_2O$) konnte aus der Verbindung keine Abspaltung von Hydroxylamin mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden.

Diese Versuche sprechen dafür, dass im Terpinennitrolamid keine Isonitrosogruppe vorhanden ist. In dem Benzoylamid sind folglich beide Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe gegen Benzoylreste ausgetauscht worden. Es wäre die Verbindung also wie unten zu schreiben:

$$C_{10}H_{16}\begin{cases} NO \\ N(C_6H_5CO)_2. \end{cases}$$

Ein Versuch, durch Zinkstaub die Lösung des Benzoylamids in verd. Schwefelsäure zu reduciren, hatte kein Resultat. Die Verbindung wurde nicht angegriffen.

Destillation des bei der Darstellung von Terpinennitrolamid entstehenden Harzes.

Bei der auffallend geringen Ausbeute an Terpinennitrolamid durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrosit, schien es mir von Interesse zu sein, die Nebenprodukte der Reaktion zu untersuchen. Da durch Krystallisation nichts zu erreichen war, unterwarf ich das erhaltene rotbraune Harz der Destillation und erhielt eine eigentümlich riechende, mit Ammoniak verunreinigte, ölige Flüssigkeit, aus welcher nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure in kurzer Zeit Krystalle sich abschieden. Letztere wurden auf einem Thonteller getrocknet und zur völligen Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Ich bekam auf diese Weise einen bei 163° schmelzenden Körper von thymolähnlichem Geruch, welcher in rosettförmig gruppirten, schwertförmigen Nadeln krystallisirte. Dieselben werden beim Versetzen mit Ammoniak und Natronlauge zu einer öligen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,1124 Substanz ergaben 0,0874 H_2O und 0,2414 CO_2.

2) 0,1348 Substanz ergaben 0,1028 H_2O und 0,2914 CO_2.

3) 0,2296 Substanz ergaben 11,6 cbcm N bei 10° C. und 754 mm B.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{12}H_{21}NO_4$		I	II	III
C	59,25 %	58,56	58,95	—
H	8,64	8,63	8,47	—
N	5,76	—	—	5,99
O	26,35.			

Das Produkt ist in heissem Wasser ziemlich löslich, in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Aus seinen wässerigen Lösungen wird es durch Ammoniak gefällt, löst sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf.

Ich brachte die Verbindung mit Benzoylchlorid nach der Baumann'schen Methode in Reaction in der Meinung, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome durch den Benzoylrest ersetzt werden könnten, erhielt aber ein Spaltungsprodukt ganz anderer Zusammensetzung als die erwartete.

Dasselbe ist in Wasser etwas, in Alkohol leicht löslich. Es wurde mehrmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt und schmolz in ganz reinem Zustand bei 95° C. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{16}H_{18}NO$.

1) 0,1462 Substanz lieferten 0,1022 H_2O und 0,4296 CO_2.

2) 0,1314 Substanz lieferten 0,0914 H_2O und 0,3856 CO_2.

3) 0,2486 Substanz gaben 12,3 cbcm N bei 736 mm B und 10° C.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{16}H_{18}NO$	$C_{16}H_{19}NO$	I	II	III
C	80,00%	79,66	80,13	80,03	—
H	7,50	7,88	7,76	7,72	—
N	5,83	5,80	—	—	5,70
O	6,67	6,66	—	—	—

Oxydation von Terpinennitrolbenzylamin und von Terpinennitrolamin.

Um die interessante Frage der Constitution des Terpinens zu lösen, wurden Versuche angestellt, dieselbe durch Oxydation von Terpinennitrolbasen zu ermitteln.

Ich benutzte hierzu das Nitrolbenzylamin und das vorhin besprochene Nitrolamin und oxydirte dieselben in neutraler resp. schwach alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

Dazu wurden in einem geräumigen mit Liebig'schem Kühler versehenen Rundkolben zwei Gramm Benzylaminbase mit verd. Schwefelsäure bis zur Neutralisation versetzt und eine Lösung von 12 gr Kaliumpermanganat in 300 gr destillirtes Wasser zugegeben. Die Oxydation vollzog sich leicht bei Wasserbadtemperatur und war in 3—4 Stunden beendigt. Die wässerige Flüssigkeit wurde vom abgeschiedenen Braunstein durch Filtration getrennt, und letzterer mit destill. Wasser gut nachgewaschen. Der Verdampfungsrückstand des Filtrates, welcher die Kalisalze der gebildeten Säuren enthielt, wurde $^1/_2$ Stunde mit Alkohol gekocht und die gelösten organischen Salze von dem Rückstand abfiltrirt. Nach dem Entfernen des Alkohols wurden die Salze mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich in grosser Menge Benzoesäure aus. Dieselbe wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und letztere mit Aether ausgeschüttelt. Die gesammelte

ätherische Flüssigkeit hinterliess in eine Schale gebracht durch Verdunstung einen geringen nach Baldriansäure riechenden Rückstand.

Ausser Benzoesäure wurden Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure nachgewiesen.

In einem weiteren mit grösseren Mengen Base vorgenommenen Versuche konnte Baldriansäure nicht ermittelt werden. Es wurde desshalb, um die lästige Benzoesäure zu vermeiden, Terpinennitrolamid oxydirt. Es entstand hierbei salpetrige Säure in ziemlicher Quantität. Dieselbe wirkte jedenfalls zersetzend auf die entstandenen Produkte, so dass höhere Fettsäuren oder Terepthalsäure nicht nachgewiesen werden konnten.

Reduction von Terpinennitrosit und Terpinennitrolbenzylamid.

Die Reduction stickstoffhaltiger Terpenderivate ist schon vielfach versucht worden. Auf diese Weise erhielt Goldschmidt[1]) aus Carvoxim Carvylamin. Es gelang ferner Pesci[2]) durch Reduction in dem dem Terpinennitrosit isomeren Phellandrennitrosit ein und zwei Amidgruppen herzustellen.

Obschon die N_2O_3-Gruppe sich im Terpinennitrosit in ganz anderer Bindung befindet, als im Phellandrenderivat[3]), so musste man doch annehmen, dass dasselbe sich reduciren lässt.

Wallach versuchte bereits die Reduction von Terpinennitrosit mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Er erhielt auf diese Weise, mit Harz sehr stark

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 3232.

2) Gazz. chim. 16, 225, 337.

3) Ann. 241, 317 und 323.

verunreinigt, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base, deren Chlorhydrat und Platindoppelsalz ungemein löslich waren. Ich wiederholte den Versuch; es gelang mir dabei nicht ein fassbares Produkt zu erhalten.

In der Meinung, dass vielleicht das Reductionsmittel nicht passend gewählt sei, operirte ich bei weiteren Versuchen in anderer Weise.

0,5 gr Terpinennitrosit, wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm Eisessig versetzt. Darauf setzte ich in kleinen Portionen Zinkstaub hinzu und kochte die Mischung schliesslich $^1/_4$ Stunde lang. Es wurde dann die überschüssige Säure mit Ammoniak gesättigt und das Ganze mit Aether geschüttelt.

Nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers blieb ein wenig erfreulich aussehendes Harz zurück, aus welchem nichts Krystallinisches abgeschieden werden konnte.

Ebenso wenig Erfolg hatte die in gleicher Weise ausgeführte Reduction von Terpinennitrolbenzylamid. Ausser dem wieder gebildeten Benzylamin hatte sich nichts Fassbares gebildet.

Eine wie grosse Resistenzfähigkeit das Terpinennitrosit nascirendem Wasserstoff gegenüber besitzt, zeigen ferner die folgenden Versuche.

Terpinennitrosit und Natriumalkoholat.

In seiner Abhandlung über Nitrosate gibt Wallach [1]) an, dass Amylennitrosat mit Natriumäthylat unter Bildung eines öligen, bald krystallinisch erstarrenden Körpers in Reaction trete.

Wahl [2]), welcher dieses Produkt näher untersuchte,

---

1) Ann. 241, 307.

2) Inaug.-Dissert. Freiburg 1889.

fand, dass dasselbe kein einheitlicher Körper sei, sondern aus zwei Isomeren bestehe, welchen die Formel C_5H_9NO oder deren Verdoppelung zukommt.

Es wurde nun diese Reaction auf das Terpinennitrosit übertragen und gefunden, dass hier die Umsetzung nicht in demselben Sinne verläuft, wie beim Amylennitrosat, sondern ein Condensationsprodukt unter Abspaltung von NO_2H entsteht.

Zuerst wurde so operirt, dass zu einem Molekül fertigem Alkoholat ein Molekül Nitrosit zugegeben wurde. Die Reaction geht unter Wärmeerzeugung von selbst vor sich. Das Gemisch färbt sich dabei stark unter weitgehender Verharzung. Die Ausbeute war nur eine geringe. Es musste versucht werden, dieselbe durch Verminderung der Reactionsheftigkeit zu bessern, was bei folgender Darstellungsweise vollkommen gelang.

20 gr (1 Mol.) Terpinennitrosit wurden in 250 gr Alkohol gelöst und unter Kühlung portionenweise 2,50 gr (1 Mol.) metallisches Natrium zugesetzt. Es scheidet sich sofort Natriumnitrit aus. Nach beendigter Reaction wird die Mischung auf Eis gegossen. Durch die vom in Alkohol schmelzenden Eise erzeugte Kälte (—9 bis 10° C.) fällt das Produkt schön flockig aus, während es, bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, eine milchartige Emulsion darstellt, woraus sich auch nach drei Wochen kaum etwas Festes durch Filtration trennen lässt.

Ersetzt man den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so kommt man bei gleicher Behandlung zu demselben Produkt, wie es die Analysen bewiesen.

Die Substanz wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf unglasirten Porzellantellern getrocknet. Aus Aethyl- oder Methylalkohol krystallisirt das Produkt nach Zusatz von etwas Wasser in feinen Nadeln, die bei 163° schmelzen.

Die Analysen des Körpers stimmen auf die Formel $C_{20}H_{31}N_3O_4$.

a) Aus Aethylalkohol gewonnen:

1) 0,1778 Substanz gaben 0,1340 H_2O und 0,4116 CO_2

2) 0,1270 Substanz gaben 0,0976 H_2O und 0,2960 CO_2

b) Aus Methylalkohol bereitet:

3) 0,1390 Substanz gaben 0,1090 H_2O und 0,3228 CO_2

4) 0,1426 Substanz gaben 0,1098 H_2O und 0,3342 CO_2

5) 0,3560 Substanz lieferten 35,1 ccm N bei 755 mm B und 9° C.

Berechnet für:

$C_{20}H_{31}N_3O_4$

C = 63,66 %

H = 8,22

N = 11,11

O = 16,97.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V
C	63,13	63,55	63,33	63,91	—
H	8,37	8,53	8,71	8,55	—
N	—	—	—	—	11,77
O	—	—	—	—	—

Der Körper ist unlöslich in Wasser und verd. Säuren, sowie in conc. Salzsäure und Natronlauge. Beim Erhitzen desselben mit conc. Schwefelsäure entwickelt sich salpetrige Säure. Concentrirte Salpetersäure löst die Verbindung unter Wärmeentwicklung und Entweichen von reichlichem Stickstoffdioxyd.

Mit Wasser entsteht in der so enthaltenen Lösung ein Niederschlag, der gesammelt, ausgewachsen und getrocknet wurde. Er löst sich leicht in Alkohol auf, konnte

aber nicht krystallisirt erhalten werden und ist wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Produkte.

Die Reaction bei der Bildung von $C_{20}H_{31}N_3O_4$ wird durch folgende Gleichung klargestellt:

$2C_{10}H_{16}N_2O_3 + NaOR = NaNO_2 + ROH + C_{20}H_{31}N_3O_4$,

wobei R den Methyl- oder Aethylrest bedeutet.

Um das Produkt näher zu characterisiren, liess ich einerseits Benzoylchlorid und andererseits Basen auf dasselbe einwirken.

Benzoylchlorid und $C_{20}H_{31}N_3O_4$.

Bei dem Versuche in das Condensationsprodukt des Terpinennitrosits Benzoylreste einzuführen, bediente ich mich wieder der Baumann'schen Reaction. Obschon erstgenannter Körper in Natronlauge unlöslich ist, bewährte sie sich vortrefflich.

5 gr gepulv. $C_{20}H_{31}N_3O_4$ wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 50 ccm Natronlauge übergossen und darauf portionenweise unter Vermeidung des Erhitzens und kräftigem Umschütteln 2 gr Benzoylchlorid zugegeben. Zuerst erfolgt eine Lösung, es geht aber bald das überschüssige Benzoylchlorid an die Natronlauge und die neue Verbindung scheidet sich körnig ab. Sie wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet.

Am besten krystallisirt man sie aus heissem Alkohol um:

Die Analysen ergaben folgendes:

1) 0,1540 Substanz gaben 0,1038 H_2O
   und 0,3778 CO_2.
2) 0,1608 Substanz gaben 0,1108 H_2O
   und 0,3966 CO_2.
3) 0,3328 Substanz gaben 23,9 ccm N bei 12° C.
   und 763 mm B.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{27}H_{35}N_3O_5$	I	II	III
C 67,35 %	66,90	67,26	—
H 7,27	7,48	7,65	—
N 8,73	—	—	8,55
O 15,53	—	—	—

Die Verbindung ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_{20}H_{31}N_3O_4 + C_6H_5COCl + NaOH = NaCl + H_2O + C_{20}H_{30}N_3O_4(C_6H_5CO).$$

Ihr Schmelzpunkt liegt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 127°. Sie ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in Aether, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Alkohol.

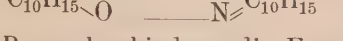
Die Leichtigkeit, mit welcher $C_{20}H_{31}N_3O_4$ mit Benzoylchlorid in Reaction tritt, berechtigt zu der Annahme, dass die ursprüngliche NO-Gruppe sich in NOH verwandelt hat. Dasselbe nimmt Wallach bei der Bildung von Terpinenbenzoylisonitrosit [1]) durch Digeriren von Benzoylchlorid mit einer ätherischen Lösung von Terpinennitrosit an. Es ist leicht möglich, dass bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf denselben Körper die gleiche Umlagerung stattfindet.

Betrachten wir die Gleichung, nach welcher $C_{20}H_{31}N_3O_4$ entsteht, so fällt uns auf, dass nur die Hälfte des angewandten Natriums in Reaction tritt. Es muss also in der Verbindung noch ein Salpetrigsäurerest vorhanden sein. Dies wird auch durch das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure bestätigt. Da nun das Terpinennitrosit mit Leichtigkeit die ONO-Gruppe gegen Aminreste austauscht, so wurde versucht aus dem Condensationsproducte analoge Basen darzustellen; jedoch sowohl Benzylamin als auch Piperidin blieben ohne Einwirkung. Diese Passi-

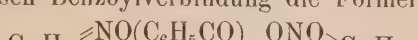
1) Annalen 245, 274.

vität lässt sich wohl durch das hohe Molekulargewicht des Körpers erklären.

Auf Grund obiger Betrachtungen lässt sich für das Condensationsprodukt des Nitrosits die Formel:



und für dessen Benzoylverbindung die Formel:



aufstellen.

Terpinennitrosit und Schwefelwasserstoff.

Nachdem es weder in saurer noch in alkalischer Lösung gelungen war, mit nascirendem Wasserstoff das Terpinennitrosit zu reduciren, war es interessant noch das Verhalten desselben zu Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung zu untersuchen.

In eine Lösung von 10 Gramm Nitrosit in 120 gr 95 % Alkohol wurde, nach Zusatz von 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, Schwefelwasserstoff sechs Stunden in der Kälte eingeleitet. Aus der durch Harz etwas gefärbten Flüssigkeit wurde die neue Verbindung mit Wasser gefällt, auf einem Filter gesammelt und auf Tontellern getrocknet.

Das Produkt ist löslich in Eisessig, Alkohol, Aether. Es löst sich aber in Essigäther etwas schwerer als das Nitrosit auf. Dieser Umstand wurde benutzt, um eine Trennung von etwa unverändertem Nitrosit zu erzielen.

Nach wiederholter fraktionirter Krystallisation bekam ich kleine Mengen eines unter Zersetzung bei 197° schmelzenden Produktes, welches schwefelhaltig war, und weder direkt noch in alkoholischer Lösung mit Piperidin reagirte.

Bei zwei nach Carius gemachten Schwefelbestimmungen erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,1808 Substanz ergaben 0,3132 $BaSO_4$.

2) 0,1744 Substanz ergaben 0,3010 $BaSO_4$.

Auf Schwefel umgerechnet:

1) 25,54 % und 2) 25,44 %.

Es könnte die Reaction nach folgender Gleichung stattgefunden haben, in welchem Falle die Schwefelverbindung 26,22 % S enthalten müsste:

$$C_{10}H_{16}N_2O_3 + 2H_2S = 2H_2O = C_{10}H_{16}N_2OS_2.$$

Beim Kochen des Produktes mit conc. Salzsäure entweicht Schwefelwasserstoff unter Zurücklassung eines rötlichen Harzes.

In alkalischer Lösung wirkt also Schwefelwasserstoff nicht reducirend, sondern substituirend auf Terpinennitrosit ein.

Terpinennitrosit und Cyankalium.

Der Versuch aus dem Terpinennitrosit durch Einwirkung von Cyankalium ein Cyanid darzustellen wurde, wie folgt, gemacht:

In einem Rundkolben, der mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, wurden 5 gr (1 Mol.) Nitrosit in 60 gr 95 % Alkohol gelöst und 2 gr (1 Mol.) reines gepulvertes Cyankalium zugesetzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade gekocht, wobei Rotfärbung eintrat, aber salpetrigsaures Kalium nicht abgeschieden wurde. Nachdem die Mischung, von sehr starkem Cyangeruch, erkaltet war, wurde sie in Wasser gegossen, worin sich einige Stückchen Eis befanden. Es schied sich hierbei ein klebriges Harz, von höchst unerfreulichem Aussehen aus, woraus keine krystallinische Verbindung erhalten werden konnte.

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Terpinennitrosit und $C_{20}H_{31}N_3O_4$.

Versetzt man bei Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit Terpinennitrosit in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen, so findet eine heftige Reaction unter Erwärmung statt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei stark und es entweicht reichlich Salzsäuregas.

Es wurde nun das Reactionsprodukt mit Wasser geschüttelt, welchem etwas Natronlauge zugesetzt war, um die gebildete Salzsäure und das Phosphoroxychlorid zu entfernen, und darauf die Lösung des Reactionsproduktes in einem Schälchen beiseite gestellt. Während das Chloroform verdunstete, fand fortwährend eine Zersetzung statt, und es bildete sich wieder reichlich Salzsäure.

Ich versuchte bei einer zweiten Portion das Produkt durch Destillation im Vacuum rein zu erhalten. Die Lösung wurde, nach geschehener Reaction und Auswaschen, in einen mit Vorlage versehenen Fraktionskolben gebracht und zunächst das Chloroform abdestillirt. Ich wechselte dann die Vorlage und steigerte langsam die Temperatur des Wasserbades. Bei 75° äusserer Temperatur fand plötzlich eine heftige Zersetzung statt. In dem Kolben blieb nur eine lockere, kohlige Masse zurück.

Obschon es nicht gelungen war, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terpinennitrosit ein fassbares Reactionsprodukt darzustellen, so behandelte ich dennoch das aus dem Nitrosit enthaltene Condensationsprodukt auf gleiche Weise.

Zu einer Lösung von $C_{20}H_{31}N_3O_4$ in Chloroform, setzte ich allmählich die genau berechnete molekulare Menge Phosphorpentachlorid zu. Die Einwirkung war eine ziemlich heftige. Es entwickelte sich Salzsäure, und die Flüssigkeit färbte sich rötlich.

Wie beim vorigen Versuch entfernte ich die Phosphor-

verbindungen und die entstandene Salzsäure durch wiederholtes Schütteln der Reactionsflüssigkeit mit Wasser, welchem etwas Natronlauge zugesetzt worden war, und brachte die Chloroformlösung in ein flaches Gefäss. Beim Verdunsten des Lösungsmittels setzten sich an den Wandungen des Gefässes Krystallnadeln ab.

Es musste nun versucht werden, ob nicht vielleicht durch irgend ein neutrales Lösungsmittel die Heftigkeit der Reaction vermindert und dadurch die weitgehende Zersetzung beschränkt werden konnte.

Dies gelang, wenn zu dem Chloroform Petroläther zugesetzt wurde.

4 gr (1 Mol.) $C_{20}H_{31}N_3O_4$ wurden gelöst in 10 gr Chloroform und 30 gr über Natrium getrockneten Petroläther zugegeben. Darauf 2,3 gr (1 Mol.) Phosphorpentachlorid portionenweise eingetragen, und die Reaction zum Schlusse durch gelindes Erwärmen etwas unterstützt. Aus der entsäuerten Lösung kamen sehr bald beim Verdunsten nadelförmige Krystalle heraus, welche aus Alkohol umkrystallisirt zwischen 154—155° schmolzen.

1) 0,1896 Substanz ergaben 0,1332 H_2O
und 0,3944 CO_2.
2) 0,1758 Substanz ergaben 0,1198 H_2O
und 0,3646 CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}N_2O_3$	I	II
C 56,57	56,73	56,55
H 7,56	7,80	7,57
N 13,24	—	—
O 22,63	—	—

Phosphorpentachlorid wirkte also bei vorsichtig geführter Reaction auf $C_{20}H_{31}N_3O_4$ spaltend, ähnlich wie eine Säure.

Terpinenmonochlorhydrat.

Zur Darstellung des Terpinenmonochlorhydrats benutzte ich die rektificirte Fraktion 179—182° des invertirten Terpentinöles. Dieselbe war zuvor auf etwaigen Gehalt an Dipenten geprüft worden und gab weder Nitrosochlorid, noch festes Tetrabromid.

In einem mit angeschmolzener Glasröhre versehenen Fraktionskolben wurden 50 ccm des über Natrium getrockneten Kohlenwasserstoffs mit absolut trocknem Schwefelkohlenstoff versetzt und die Lösung unter Vorlegung von Chlorcalcium und Eiskühlung mit trockner Salzsäure gesättigt. Es wurde dann der Schwefelkohlenstoff durch Destillation im Vacuum entfernt und nach dem Wechsel der Vorlage die Destillation im Vacuum fortgesetzt.

Es zeigte sich hierbei, dass eine fortwährende Zersetzung des Chlorides stattfindet. Aus demselben spaltete sich auch später unter gewöhnlichem Druck noch immer Salzsäure ab.

Chlorbestimmungen aus diesem Material waren sehr unbefriedigend.

Ich versuchte, wegen der Unbeständigkeit des Chlorides eine Destillation zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wurde die mit Schwefelkohlenstoff verdünnte Fraktion wie oben mit Salzsäure gesättigt. Das in eine Schale gebrachte Produkt wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum vom Schwefelkohlenstoff befreit und einige Wochen im Exsiccator über Stangenkali gelassen. Nach dieser Zeit reagirte die wenig gefärbte Flüssigkeit kaum noch sauer, aber auch jetzt waren die Chlorbestimmungen nicht zufriedenstelleud. Sie zeigten einen Gehalt von ca. 70 % Monochlorhydrat an.

Versuche, durch Behandeln des Chlorides mit Natriumnitrit und Essigsäure ein Hydrochlornitrosit darzustellen, waren erfolglos.

Indem ich versuchte, reines Terpinenchlorid darzustellen, hatte ich besonders die Regeneration des Terpinens aus diesem Material in's Auge gefasst. Dieselbe gelingt thatsächlich daraus sehr leicht. Kocht man nämlich mit Salzsäure gesättigtes Terpinen anhaltend mit Anilin oder alkoholischem Kali in der von Wallach angegebenen Weise, so entsteht reichlich in einem Falle salzsaures Anilin, im anderen Chlorkalium. Destillirt man nun das freie Terpen mit Wasserdampf und behandelt es nach der Rektifikation mit Essigsäure und Natriumnitrit, so erhält man mit Leichtigkeit die Terpinenreaktion.

Versuche, Terpinen aus dem Nitrosit zu regeneriren.

Bei der Unbeständigkeit des Terpinenchlorides lag es nahe zu versuchen, aus dem so schön zu erhaltenden Nitrosit das Terpen zu regeneriren.

Die Abspaltung der NOCl-Gruppe aus Pinennitrosochlorid durch Kochen mit Anilin ist kürzlich mit Erfolg versucht worden. Ich behandelte das Terpinennitrosit auf gleiche Weise und beobachtete dabei folgendes:

Bei einstündigem Erhitzen von 10 gr Nitrosit mit 30 ccm Anilin trat weitgehende Verharzung ein. Das Reaktionsprodukt wurde im Dampfstrom destillirt, wobei nur Anilin überging, während im Destillationskolben eine klebrige Harzmasse zurückblieb.

Verdünnte ich dagegen das Anilin mit gleichem Volumen Alkohol, so blieb es ohne Einwirkung auf das Nitrosit.

Ebensowenig Erfolg hatten die Versuche, die Regeneration mit entwässertem essigsauren Natron oder mit alkoholischem Kali zu erzielen.

Zweiter Teil.

Phellandrenmonochlorhydrat.

In der Literatur liegen keine Angaben von Versuchen vor, das manchmal erwähnte Phellandrenchlorid in reiner Form darzustellen. Wegen der vielfachen Analogie genannten Kohlenwasserstoffs mit den Terpinen schien es mir am Platze, dasselbe in meinen Beobachtungen mit in Betracht zu ziehen und das Verhalten des Chlorhydrats desselben mit dem des Terpinens zu vergleichen.

Zu folgenden Versuchen benutzte ich die bei 170 bis 175° siedenden Anteile des australischen Eucalyptusöles (von Eucal. amygdalina). Dieselben gaben mit Natriumnitrit und Essigsäure reichlich Phellandrennitrosit.

Ihr specifisches Gewicht mit der Mohr'schen Wage bei 19° C. genommen wurde zu 0,850 gefunden. Sie waren linksdrehend. Die spec. Rotation für den Strahl D wurde nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l.d}$$

berechnet, wobei α den Mittelwert der Ablesungen für den gefundenen Ablenkungswinkel und d das spec. Gewicht der angewandten Substanz bedeutet. Die Länge (l) der Flüssigkeitssäule betrug 2 dm.

α wurde zu 96°83 bestimmt woraus

$$[\alpha]_D = -56{,}95°.$$

Die gewonnene Fraktion wurde in derselben Weise wie beim Terpinen beschrieben, nach dem Versetzen mit Schwefelkohlenstoff mit Salzsäuregas gesättigt. Das Trocknen des Phellandrens muss mit besonderer Aufmerksamkeit wegen der Veränderlichkeit des Terpens ausgeführt werden. Die Fraktion kann höchstens 10—12 Stunden über Natrium stehen und bedarf schon nach dieser Zeit einer Rectification.

Das mit Salzsäure gesättigte Phellandren wurde nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum destillirt und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Wie es schon beim Terpinen der Fall war, erhielt ich auch hier bei der nach Carius ausgeführten Bestimmung des Chlors zu schwache Zahlen.

Das Phellandrenchlorid ist ebenso wenig beständig, wie die entsprechende Terpinenverbindung.

Was die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem damit gesättigten Terpen betrifft, so geht dieselbe besonders leicht beim Kochen letzteres mit alkoholischem Kali vor sich. Das sonst so unbeständige Phellandren lässt sich unverändert wiedergewinnen und behält auch seine optische Aktivität: Das regenerirte Produkt gab die Nitrositreaction. Es destillirte bei 174° über und hatte bei 19,8° C. das spec. Gewicht 0,854.

Der Ablenkungswinkel des polarisirten Lichtes nach links betrug bei einer Flüssigkeitssäule von 1 dm Länge 23,95°, woraus

$$[\alpha]_D = -28{,}04°.$$

Wallach hat gezeigt[1]), dass Rechts-Phellandren durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung in Dipenten überzugehen vermag. Ich wiederholte den Versuch mit Linksphellandren und Chlorwasserstoffsäure.

Dazu leitete ich (bei einer ersten Portion unter Eiskühlung, bei einer weiteren ohne Kühlung) Salzsäuregas in eine Lösung von Phellandren in der 4fachen Menge Eisessig bis zur Sättigung ein. Nach dem Versetzen mit Wasser hob ich die Oelschicht ab und destillirte dieselbe im Vacuum. Das Destillat hatte keine Neigung fest zu werden. Es hatte sich also augenscheinlich kein Dipentendichlorhydrat gebildet.

Um mich davon vollständig zu überzeugen, wurde

1) Annalen 239, 44.

das Produkt zwei Stunden mit alkoholischem Kali gekocht und das auf diese Weise wiedergewonnene Terpen im Wasserdampfstrom übergetrieben. Nach der Rectification desselben wurde damit die Nitrosochlorid-, die Tetrabromid- und die Nitrositreaction gemacht. Alle drei blieben aus. Das Phellandren war also verändert, Dipenten hatte sich aber nicht gebildet. Das Endprodukt der Reaction war aber auch nicht das Terpinen.

Darstellung des Phellandrendibromids und Abspaltung von Bromwasserstoff aus demselben.

Zur Darstellung eines Bromadditionsproduktes des Phellandrens trug ich Brom tropfenweise in eine gut abgekühlte Lösung von Phellandren in der vierfachen Menge Eisessig ein, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wurde, resp. keine Entfärbung mehr stattfand.

Das entstandene Bromid wurde mit Wasser versetzt und auf diese Weise von der Essigsäure befreit. Es bildete ein schweres, etwas gefärbtes Oel, welches sich nicht unzersetzt destilliren liess. Zur Reinigung desselben trieb ich es mit Wasserdämpfen über und trocknete das gesammelte Bromid mit geschmolzenem Chlorcalcium.

Bei der Analyse desselben nach Carius erhielt ich folgende Zahlen:

0,4140 Bromid gaben 0,4434 AgBr
= 0,1886 Br = 45,55 %.

Ein Dibromid der Formel $C_{10}H_{16}Br_2$ verlangt 54,05 % Brom.

Zur Sättigung von 14 gr Phellandren hatte ich nun 17 gr Brom verbraucht, entsprechend 54,83 %.

Es musste also beim Eintragen von Brom die ganze Menge Phellandren in Dibromid übergegangen sein: die Verbindung ist aber nicht vollkommen beständig und hatte sich bei der Destillation teilweise zersetzt. Desshalb glaubte ich ohne Bedenken eine Abspaltung von Brom-

wasserstoff vornehmen zu können und aus dem Resultate, falls das Produkt quantitativ zu erhalten wäre, Schlüsse auf den Kohlenwasserstoff ziehen zu dürfen.

In einem mit Liebig'schem Kühler verbundenen geräumigen Rundkolben erhitzte ich 20 cbcm Dibromid drei Stunden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 10 gr Kali in 40 gr absolutem Alkohol. Es fand hierbei eine sehr reichliche Abspaltung von Bromkalium statt. Das Reactionsprodukt wurde nun wieder unter Durchleiten eines Wasserdampfstromes destillirt, von dem mitübergegangenen Wasser getrennt, getrocknet und rectificirt.

Es stellte eine farblose Flüssigkeit dar, welche kein Brom addirte und ihrer ganzen Menge nach bei 175—176° überging.

Die Vermutung, dass dieselbe Paracymol sei, lag nahe. Sie fand ihre Bestätigung darin, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Chromsäuremischung glatt Terephtalsäure und die bei 179° schmelzende Paratoluylsäure gab.

Wir haben also hier dieselbe Erscheinung, welche bei den Pinenhalogenverbindungen so oft beobachtet wurde. Durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff aus Phellandrendibromid erhält man aus demselben Paracymol.

Diterpendibromid.

Destillirt man die bis 300° siedenden Bestandteile des Eucalyptusöles ab, so bleibt in dem Kolben eine dickflüssige klebrige Masse zurück, welche sich beim weiteren Erhitzen zersetzt und auch nicht im Vacuum destillirbar ist.

Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sie in Alkohol völlig unlöslich ist, welcher Umstand benutzt wurde, sie durch Herauslösen der Verunreinigungen möglichst zu reinigen.

Das Produkt stellt alsdann eine gelbliche terpentinartige Masse dar.

In der Meinung, dasselbe möchte ein Diterpen sein, wurde dessen Verhalten gegen Brom untersucht. Dazu löste ich es in der vierfachen Menge Eisessig auf und tröpfelte unter Abkühlung so lange Brom hinzu, bis es nicht mehr entfärbt wurde. Dann trug ich die Lösung, aus welcher das Bromid nicht krystallisiren wollte, in stark abgekühlten Alkohol ein, wodurch es schön flockig gefällt wurde. Da dasselbe auch jetzt aus verschiedenen Lösungsmitteln klebrig herauskam, wurde es durch wiederholtes fraktionirtes Fällen seiner ätherischen Lösung durch Alkohol gereinigt.

Ich erhielt auf diese Weise ein etwas gelb gefärbtes Pulver, welches bei 139—140° unter Zersetzung schmolz.

Die Brombestimmung nach Carius zeigt einen für ein Diterpen etwas schwachen Bromgehalt an:

0,2008 Bromid gaben 0,1576 Bromsilber, entsprechend

0,06578 Br = 32,75 %.

Verlangt sind für die Formel $C_{20}H_{32}Br_2$ 37,05 % Brom.

Das Bromid ist in allen Lösungsmitteln sehr löslich, aber unlöslich in Aethyl- und Methylalkohol.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1889 im chemischen Institut der Universität Bonn begonnen, im Wintersemester 1889/90 im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen weitergeführt und daselbst im Sommersemester 1890 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Otto Wallach, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, für die vielseitige Anregung, welche derselbe mir während meines Studiums zu Teil werden liess, meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.